

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-048870

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl. C07C253/24
B01J 27/30
B01J 38/00
C07C 51/215
C07C 57/05
C07C255/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 2002-091444

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : USHIKUBO TAKASHI
OSHIMA KAZUNORI

(30)Priority

Priority number : 2001162744 Priority date : 30.05.2001 Priority country : JP

(54) METHOD OF PRODUCING ACRYLONITRILE AND/OR ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing acrylonitrile and/or acrylic acid stably for a long time by reacting propane with ammonia and oxygen in a vapor phase in the presence of a composite metal oxide catalyst including molybdenum, vanadium and tellurium in a fluidized bed reactor.

SOLUTION: The fluidized bed reactor is used to carry out the catalytic oxidation reaction of propane with oxygen and ammonia in vapor-phase in the presence of a composite metal oxide catalyst including molybdenum, vanadium and tellurium to produce acrylonitrile and/or acrylic acid. In this case, a composite metal oxide including molybdenum and tellurium is added to the reaction system as an activator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-48870
(P2003-48870A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 C 253/24		C 0 7 C 253/24	4 G 0 6 9
B 0 1 J 27/30		B 0 1 J 27/30	Z 4 H 0 0 6
38/00		38/00	Z 4 H 0 3 9
C 0 7 C 51/215		C 0 7 C 51/215	
57/05		57/05	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-91444 (P2002-91444)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成14年3月28日 (2002. 3. 28)	(72) 発明者	牛窪 孝 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三 菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-162744 (P2001-162744)	(72) 発明者	大島 一典 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三 菱化学株式会社内
(32) 優先日	平成13年5月30日 (2001. 5. 30)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウム、およびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸を製造する際に、長期間に亘り高収率で安定的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸を製造する際に、該反応系に賦活剤としてモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸を製造する際に、反応系に賦活剤としてモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を添加することを特徴とするアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項2】 複合金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルもしくはテルルおよびアンチモン、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた一種以上の元素を示す）を含む複合金属酸化物である請求項1に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項3】 複合金属酸化物触媒が、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、XおよびYの存在割合が下記の条件

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X および r_Y は、酸素を除く上記成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす）を満たす複合金属酸化物である請求項2に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項4】 モリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物が、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルもしくはテルルおよびアンチモン、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた一種以上の元素を示す）を含む複合金属酸化物である請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項5】 モリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物が、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）、XおよびYの存在割合が、下記の条件

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X および r_Y は、酸素を除く上記成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす）を満たす複合金属酸化物である請求項4に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項6】 反応系に賦活剤として添加するモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物のモリブデンおよび／またはテルルのモル分率が、添加時に反応系に存在する複合金属酸化物触媒のモリブデンおよび／またはテルルのそれぞれのモル分率以上である請求項1～5のいずれか1項に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項7】 反応系に賦活剤として添加するモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を、プロパンの転化率が反応開始24時間後のプロパン転化率に対して95%以下となった後に添加する請求項1～6のいずれか1項に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【請求項8】 反応系に賦活剤として添加するモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を、添加後の反応器内の粒子の重量が反応開始時の反応器内の粒子の重量の90%～110%となるように添加する請求項1～7のいずれか1項に記載のアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は流動床反応器を用いてプロパンをアンモニア、酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび／またはアクリル酸を製造する方法に関する。さらに詳しくは、経時的な反応成績の低下を抑えて安定にこれらを製造させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリロニトリルは合成樹脂、合成繊維、合成ゴムなどの中間原料として、一方アクリル酸は合成樹脂、塗料、接着剤、可塑剤などの原料として工業的に重要である。これらの化学品は、現在はプロピレンの気相接触酸化反応または反応系にアンモニアを存在させた気相接触酸化反応（アンモ酸化反応）により製造されているが、最近では価格の上で有利なプロパンがプロピレンに代わって使用できるように関心が高まっている。これら酸化反応、およびアンモ酸化反応は発熱反応であるため、反応熱の除去が容易で触媒層内全体にわたり温度制御が可能な流動床反応器方式が採用される。プロパンの気相接触酸化反応及びアンモ酸化反応の触媒に関する研究の報告は多数有り、触媒として、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）およびテルル（Te）を必須成分とする複合金属酸化物触媒が他の金属酸化物触媒に比べ優れた性能を示すことが知られている。本発明者も、Mo、V、Teを含む触媒がプロパンのアンモ酸化反応

によるアクリロニトリルの製造に有効であることを特開平2-257号公報、特開平5-148212号公報及び特開平5-208136号公報などにより、また、プロパンの酸化反応によるアクリル酸の製造に有効であることを特開平6-279351号公報などにより開示している。

【0003】これらの公報に開示された複合金属酸化物触媒は、反応操作条件の選定によっては、気相接触酸化反応の経過とともに性能が低下して、アクリロニトリルおよび/またはアクリル酸の収率が低下することが観測されている。このため、賦活効果を有する物質を添加して、劣化した触媒を賦活する方法が提案されている。モリブデンおよびテルルを含む酸化物触媒の性能の維持に対して、例えば、特開昭58-139745号公報及び特公平1-41135号公報では、有機化合物の酸化反応、アンモ酸化反応または脱水素反応において、テルル化合物またはテルル化合物とモリブデン化合物を添加して、性能の低下した触媒を賦活する方法を開示している。しかしながら、これらの公報では、メタノールのアンモ酸化反応、プロピレンのアンモ酸化反応、トルエンのアンモ酸化反応およびブテンの酸化脱水素反応の実施例が開示されているのみである。

【0004】また、最近、特開平11-124361号公報において、モリブデン、テルル、バナジウムおよびニオブを含有する酸化物触媒の存在下、プロパンを気相接触アンモ酸化反応させてアクリロニトリルを製造する際に、反応時にテルル化合物と、任意にモリブデン化合物を賦活剤として添加する方法が提案されている。この方法では反応器内の触媒重量の約1%ものテルル酸を定期的に添加して反応が実施され、添加直後に反応成績が若干改善されることが報告されている。しかしながら、添加後の反応成績の経時変化については記載されていない。さらに、添加したテルル酸のうちの触媒中に取り込まれた割合が記されておらず、本発明者らの研究によると、添加したテルル酸の少なくとも一部は、酸化テルル、あるいは反応ガスにより還元を受けて、金属テルルを生成し、これら酸化テルル及び金属テルルが反応器に接続されている配管を閉塞させたり、反応器あるいは反応器に接続されている配管などを形成する材料に作用して損傷を生じさせる恐れも考えられる。このようなことから、モリブデン、テルル、バナジウムおよびニオブを含有する酸化物触媒の存在下、プロパンを気相接触アンモ酸化反応させてアクリロニトリルを製造する際に、反応時にテルル化合物と、任意にモリブデン化合物を賦活剤として添加する方法は実用的な面から問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させる方法において、高

い収率で長期間に亘って安定的にアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンの気相接触酸化反応によりアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸を製造する方法に関して鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸を製造する際に、反応系にモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を賦活剤として添加することを特徴とするアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸の製造方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、流動床反応器を用いて、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンをアンモニアおよび酸素と気相接触酸化反応させてアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸を製造する際に、反応系にモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物を賦活剤として添加する。

【0009】本発明では、流動床反応器が使用される。これはプロパンの気相接触アンモ酸化反応が発熱反応であるため、容易に反応温度を制御できることと、本発明で提案するように、触媒性能を維持するために反応を継続しながら特定の物質を添加できることなどによる。本発明の触媒はモリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒が使用されるが、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルもしくはテルルおよびアンチモン、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた一種以上の元素を示す）を含む複合金属酸化物触媒が好ましい。

【0010】そして、複合金属酸化物触媒中のモリブデン(Mo)、バナジウム(V)、XおよびYの存在割合が、下記の条件

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X および r_Y は、酸素を除

く上記成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす)を同時に満たしている複合金属酸化物触媒がより好ましい。

【0011】本発明で賦活剤として添加される物質は、モリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物である。モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素(Xはテルルまたはテルルおよびアンチモン、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた一種以上の元素を示す)を含む複合金属酸化物が好ましい。

【0012】そして、複合金属酸化物触媒中のモリブデン(Mo)、バナジウム(V)、XおよびYの存在割合が、下記の条件

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X および r_Y は、酸素を除く上記成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす)を同時に満たしている複合金属酸化物がより好ましい。

【0013】本発明の製造プロセスにおいては賦活剤の添加は、本発明の効果を達成する上で極めて重要である。具体的には、気相接触アンモ酸化反応で劣化した触媒を賦活剤を添加することにより容易に賦活することができるため、アクリロニトリルおよび/またはアクリル酸の製造を、高い収率を維持しながら長期間に亘って安定に実施することができる。賦活剤を添加すると、流動床反応器内にある触媒粒子と添加された賦活剤との間で反応が起こり触媒粒子の性能が回復するためと推察される。

【0014】反応系に賦活剤として添加する複合金属酸化物のモリブデンおよび/またはテルルのモル分率は、添加時に反応系に存在する複合金属酸化物触媒のモリブデンおよび/またはテルルのそれぞれの元素のモル分率以上が好ましい。好ましい実施態様として、例えば反応開始時の複合金属酸化物触媒とモリブデンおよび/またはテルルのモル分率が等しい複合金属酸化物、該複合金属酸化物触媒よりもモリブデンおよび/またはテルルのモル分率を高めた複合金属酸化物などが挙げられる。これらの複合金属酸化物は反応系内の触媒と親和性が良好であり、気相接触酸化反応を遂行している間に、活性成分が再構成されて性能を維持しているものと推察される。

【0015】本発明で提案される賦活剤はモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物であって、複合金属酸

化物でないモリブデン化合物またはテルル化合物は含まない。触媒性能が低下したときにテルル化合物や、テルル化合物に加えてモリブデン化合物を添加すると、添加した後1~10時間後に触媒性能が一時改善する様子が見られることがある。これは、触媒性能の低下が複合金属酸化物触媒中のモリブデンおよびテルルの損失に起因するためと推定される。これらの元素の損失は蛍光X線分析法、ICP-発光法などにより確認されるが、これら損失した元素の化合物の添加により損失が一時的に補われ、触媒性能が回復するものと考えられる。しかしながらこの場合、触媒性能は一時改善した後速やかに低下し、長期間に亘る性能の維持は困難である。

【0016】そして、例えば典型的な賦活剤であるテルル酸を添加した場合、複合金属酸化物触媒にも一部は取り込まれるが、取り込まれないテルル酸は、気相接触酸化反応雰囲気下で還元されて金属テルルに変換され、反応器と接続している配管などに堆積して、配管などを閉塞させるおそれがある。また、テルルは鉄やクロムなどの金属と親和性が大きいために、反応器や周辺の配管などに付着した際に、これらの材料を損傷させるおそれもある。モリブデン化合物も触媒に取り込まれないものは、反応器に接続された配管に堆積し、安定運転の支障となるおそれがある。このようなことから、複合金属酸化物でないモリブデン化合物およびテルル化合物の添加は安定運転の上では好ましくない。

【0017】本発明においては反応系に賦活剤を添加するが、反応系とは実質的に運転中の流動床反応器を意味する。また、添加とは流動床反応器に賦活剤を供給することであり、賦活剤自身にプロパンの気相接触酸化反応活性がある場合には、反応速度を好適に維持するために流動床反応器から必要に応じて一部の触媒を抜き出してもよい。賦活剤の添加は連続的にも間欠的にも行うことができ、添加と同時に流動床反応器から粒子を連続的にもしくは間欠的に抜き出すことも可能である。

【0018】賦活剤の反応系への添加方法は特に限定されないが、例えば、アンモ酸化反応の原料ガスを供給する配管とは別に、賦活剤添加用の配管を反応器に結合して添加する方法が簡便である。この方法によれば、流動床触媒と同様の粉末粒子を配管を通して空気、窒素などの気流とともに反応器内へ圧送して供給することができ、触媒と賦活剤の良好な混合接触を達成することができる。

【0019】本発明で提案される賦活剤の添加の頻度は、本発明の効果が得られるかぎり特に制限されないが、通常プロパンの転化率が反応開始24時間後のプロパン転化率に対して95%以下となった後に添加する。実用的な観点からは、賦活剤の添加は1~30日に1回、好ましくは1~7日に1回行われる。賦活剤の添加の量に関しては特に制限されないが、賦活剤を大量にかつ急激に添加すると、賦活剤自身がプロパンの気相接触

アンモ酸化反応活性を有し、流動床触媒の流動状態が変化して反応条件が大きく変化するため好ましくない。賦活剤の量は流動床反応器内の複合酸化物触媒に対し通常0.01~30重量%であって、0.1~20重量%が好ましい。また、流動層の流動状態の変化を防いで流動床反応器を円滑に運転するためには、流動床反応器内の粒子(触媒成分および賦活材など)の重量を反応開始時に対して90~110%に維持するのが好ましい。なお、流動床反応器内の粒子の重量は、流動層上下の差圧を測定し、常法により決定される。

【0020】賦活剤を添加する頻度や量等の添加条件を決定する際には、例えば気相接触酸化反応の成績を測定しながら賦活剤を少量ずつ添加して、賦活剤が最も効果的に働くように添加の頻度と量を決定する。本発明で使用されるモリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒、および賦活剤であるモリブデンおよびテルルを含む複合金属酸化物の製造方法は特に制限されないが、複合酸化物の原料の水または有機溶媒の溶液またはスラリーより調製する方法と、複合酸化物の原料を混合して高温固相反応により調製する方法の2つがよく知られている。より性能の優れた触媒を得るためには、前者の方法、特に各成分を含む溶液又はスラリー状の水性液を調製後、乾燥し、焼成する方法が好ましい。本発明の触媒を調製するときの原料として、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、酸化物、含水酸化物、オキシ酸及びその塩、ハロゲン化物、水素酸、アセチルアセトナート、アルコキシド、ハロゲン化物等の化合物、あるいは金属を適当な試薬により可溶化あるいはスラリー状態にして使用することができる。触媒構成元素を含む化合物などから成る溶液、またはスラリーの調製方法については特に制限はないが、水を攪拌しながら所定量の触媒原料を水に順次添加する方法が一般的であり、必要に応じて温度、溶液またはスラリーの濃度を設定し、濃縮や熟成を行う。また、溶液またはスラリーの調合操作の際に公知の担体成分、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、珪藻土などを1~90重量%程度添加する。このような担体成分は、触媒原料の溶液、またはスラリーを調合する際に同時に添加しても、あるいは溶液またはスラリーを乾燥させた後などに添加しても良い。

【0021】得られた溶液またはスラリーの乾燥方法は特に制限されず、製造する触媒の量や形態にもよるが、通状蒸発皿のような容器の中に上記したような溶液またはスラリーを添加して電熱器などの熱源の上で蒸発乾燥する方法や熱風乾燥機中で溶媒を蒸発させる方法、噴霧乾燥法や凍結乾燥法、真空乾燥法などを採用する。次いで、得られた乾燥物を加熱処理するが、加熱処理方法はその乾燥物の性状や規模により任意に採用することが可能であるが、通常蒸発皿上での熱処理や回転炉、流動焼

成炉等の加熱炉による熱処理等が行われる。また、これらの処理を複数種組み合わせてもよい。焼成条件は採用する方法により異なるが、通常、温度は200~700℃、好ましくは250~650℃、時間は通常5分~30時間、好ましくは1~10時間行われる。また、焼成は、酸素雰囲気中で行ってもよいが、酸素不存在下での加熱処理を採用してもよく、あるいは酸素雰囲気中での加熱処理と酸素不存在下での加熱処理を組み合わせることも可能である。酸素不存在下での加熱処理に際しては、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中または真空中で行われる。

【0022】本発明で提案される方法によれば、プロパンの気相接触酸化反応により、アクリロニトリルおよび/またはアクリル酸の製造を有利に行うことができる。気相接触酸化反応の条件としては、反応温度は、通常200~500℃、好ましくは300~490℃であり、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100~10000hr⁻¹、好ましくは300~6000hr⁻¹である。気相接触酸化反応は、通常大気圧下で行われるが、低度の加圧下または減圧下でもよい。また、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスを用いることができる。また、目的生成物への選択率が高くなるように、炭化水素の転化率を70%程度以下に抑えて反応を行い、未反応の炭化水素を分離、回収して再度反応器に供給する方式も採用できる。

【0023】流動床の触媒層における反応速度や流動床高を制御するために、反応に実質的に不活性な粒子、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケートなどの金属酸化物、または複合金属酸化物、窒化ケイ素、炭素などを触媒とともに共存させても良い。このとき、反応に実質的に不活性な粒子は、触媒粒子と同様の形状、粒径、粒径分布の範囲とすることが好ましい。

【0024】本発明において反応器に供給するガスの組成は、アンモニア/プロパンのモル比が通常0.1~5、好ましくは0.1~4であり、酸素/アンモニアのモル比が通常1~10、好ましくは2~8である。この範囲であると、アクリロニトリルとアクリル酸の合計の選択性が優れる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例におけるプロパン転化率(%)、目的生成物選択率(%)、目的生成物収率(%)は、各々以下の式で算出される。

プロパンの転化率(%) = (消費プロパンのモル数/供給プロパンのモル数) × 100

目的生成物の選択率(%) = (生成目的生成物のモル数

／消費プロパンのモル数) × 100

目的生成物の収率(%) = (生成目的生成物のモル数
／供給プロパンのモル数) × 100

参考例1 Mo-V-Te-Nb複合酸化物触媒の調製
SiO₂を含有するMo、V、Te、およびNbからなる複合金属酸化物触媒を次のように調製した。温水5.68リットルに1.38kgのパラモリブデン酸アンモニウム塩、0.275kgのメタバナジン酸アンモニウム塩、0.413kgのテルル酸を溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにシリカ含量が20wt%のシリカゾル0.658kg、および含水酸化ニオブを70℃に加温されたシュウ酸水溶液に溶解させて調製したニオブを含有する水溶液(ニオブの濃度0.4mol/kg)1.02kgを混合しスラリーを調製した。このスラリーを乾燥させ水分を除去した。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。得られた複合金属酸化物の構成元素の組成分析を行ったところ、90wt%-Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_n+10wt%-SiO₂であった。

参考例2 Mo-V-Te-Nb複合金属酸化物賦活剤の調製

テルル酸の使用量を0.485kgとしたこと以外は参考例1と同様にして調製を行い、構成元素組成が90wt%-Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.21}Nb_{0.12}O_n+10wt%-SiO₂を有する複合金属酸化物を得た。

比較例1

参考例1で調製した複合金属酸化物触媒680gを内径50mmのステンレス製の流動床反応器に装填した。反応器下部より窒素ガスを1218NL/hrの流量で導入し、反応器出口での圧力90kPa(ゲージ)を保持して電気炉中で触媒層の温度を390℃まで上昇させた。その後、酸素、アンモニアおよびプロパンの供給を以下のように開始した。すなわち、供給ガス量、反応器出口圧力をほぼ一定に保ちながら反応器出口におけるガス中の酸素濃度が全成分が気化されている状態で約2%になるように、酸素、アンモニア、およびプロパンガスの供給量を増大させるとともに、窒素の供給量を減少させた。この操作を繰り返し、最終的に供給されるガスの

組成が、モル比基準でプロパン／アンモニア／酸素／窒素=1／1.2／3／12となるようにした。なお、この組成でガスを供給する操作の際、触媒層の温度はプロパンとアンモニアの気相接触酸化反応により発熱のために温度が上昇するが、目的とする反応実施温度445℃に到達するまで、随時電気炉の温度を制御することにより445℃まで温度を上昇させた。なお、反応実施温度においてSV=1790hr⁻¹であった。このように反応を開始し、約2時間後における反応成績を求めたところ、プロパン転化率88.0%、アクリロニトリル選択率52.3%、アクリル酸選択率3.3%であった。さらに反応を継続し、370時間後、722時間後における反応成績を表-1に示す。

【0026】次いで734.5時間後に三酸化モリブデン(MoO₃)8gを反応器に添加した。さらに、891.5時間後に三酸化テルル(TeO₃)2gを反応器に添加した。これらの直後の反応成績を表-1に示す。この三酸化テルルの添加を表-1に示すように繰り返した。さらに、1027.5時間後にモリブデン酸(H₂MoO₄)4gを反応器に添加し、この操作を繰り返した。結果を表-1にまとめて示す。

実施例1

比較例1で停止して抜き出された触媒全量を再度流動床反応器に充填し、比較例1と同様に反応を開始した。(なお、反応再開の時間を1190時間からと表示する。)

反応再開2時間後の成績は、プロパン転化率84.5%、アクリロニトリル選択率48.3%、アクリル酸選択率3.2%であった。さらに反応を継続して、1300時間後の反応成績を表-2に示す。1303時間後に、反応器内から触媒を30g抜き出し、その直後に参考例2に記したように調製された組成式90wt%-Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.21}Nb_{0.12}O_n+10wt%-SiO₂で表される複合金属酸化物を30g添加した。添加後の反応成績を表-2に示す。同様の操作を1405時間後にも行った。反応成績の変化を表-2に示す。

【0027】

【表1】

表-1

反応時間(h)	賦活剤	PPA転化率(%)	AN選択率(%)	AA転化率(%)	AA選択率(%)	AA転化率(%)
2		88.0	52.3	48.0	3.3	2.9
370		87.1	49.3	42.9	2.9	2.4
722		86.2	47.8	41.2	2.8	2.4
736	MoO ₃ : 8g	85.8	47.8	40.8	2.9	2.5
892	TeO ₃ : 2g	84.5	48.1	41.5	3.0	2.5
937	TeO ₃ : 2g	84.1	48.4	40.7	2.9	2.4
980	TeO ₃ : 2g	84.2	51.0	42.9	3.4	2.9
988	TeO ₃ : 2g	83.4	49.2	41.0	3.2	2.7
1010	TeO ₃ : 2g	83.6	48.9	40.9	3.0	2.5
1028	TeO ₃ : 2g	83.5	48.4	40.4	3.0	2.5
1028	H ₂ MoO ₄ : 4g	84.1	48.2	41.4	3.2	2.7
1032	H ₂ MoO ₄ : 4g	84.3	48.0	41.3	3.2	2.7
1124	H ₂ MoO ₄ : 4g	84.2	48.8	41.1	3.2	2.7
1148	H ₂ MoO ₄ : 4g	84.1	48.4	40.7	3.2	2.7

【0028】

【表2】

表-2

反応時間(h)	反応剤	PPA転化率(%)	AN選択率(%)	AN収率(%)	AA選択率(%)	AA収率(%)
1192	参考例2の複 合酸化物:30g	84.5	48.3	40.8	3.2	2.7
1300		82.6	48.5	38.4	3.0	2.5
1304		83.4	47.2	39.4	3.2	2.7
1352	参考例2の複 合酸化物:30g	84.2	48.3	40.7	3.3	2.8
1394		84.4	48.2	40.7	3.3	2.8
1406		85.2	48.7	41.5	3.3	2.8
1454		88.1	48.5	42.8	3.3	2.8
1470		88.1	48.7	42.8	3.3	2.8

【0029】表-1と表-2から次のことがわかる。複合金属酸化物でない TeO_3 および H_2MoO_4 を添加した直後にはアクリロニトリル(AN)およびアクリル酸(AA)選択率がわずかに向上する様子が見られる(TeO_3 を添加した前後である735(h)および892(h)のAN選択率は47.6%および49.1%、AAの選択率は2.9%および3.0%、 H_2MoO_4 を添加した前後である1026(h)および1028(h)のAN選択率は48.4%および49.2%、AA選択率は3.0%および3.2%)が、 TeO_3 および H_2MoO_4 をそれぞれ加え続けてもAN選択率は漸次低下している(TeO_3 を添加した最初と最後である892(h)および1026(h)のAN選択率は49.1%および48.4%、 H_2MoO_4 を添加した最初と最後である1028(h)および1148(h)のAN選択率は49.2%および48.4%)。

【0030】また、プロパン(PPA)転化率が低下(892(h)、1026(h)、1028(h)および1148(h)のPPA転化率は84.5%、83.5%、84.1%および84.1%)するために、ANおよびAAの収率はほとんど向上しないことがわかる。そして、流動床反応器内の圧力が上昇したため、反応開始後1190時間を経過したところで、反応を停止して内部を観察したところ、反応器上部に銀白色の物質が多量に付着している様子が観察された。この付着物の元素分析、粉末X線回折測定を行ったところ、テルル金属と三酸化モリブデン(MoO_3)及びTe、Fe、Crを

含有する合金状の薄片が検出された。

【0031】本発明の複合金属酸化物を添加した直後に、ANおよびAAの選択率は向上し(本発明の複合金属酸化物を添加した前後である1300(h)および1304(h)のAN選択率は46.5%および47.2%、AA選択率は3.0%および3.2%)、その後の添加によりさらに向上し続けた(2回目に添加した1406(h)およびその後64時間経過した1470(h)のAN選択率は48.7%および49.7%、AA選択率3.3%および3.3%)。

【0032】また、PPA転化率も向上しつづけた(1304(h)、1394(h)、1406(h)および1470(h)のPPA転化率はそれぞれ83.4%、84.4%、85.2%および86.1%)ため、AN収率およびAA収率も複合金属酸化物の添加前と比較して向上した(添加前の1300(h)および添加後の1470(h)のAN収率は38.4%および42.8%、AA収率は2.5%および2.8%)。

【0033】そして、実質的に流動床反応器内の圧力上昇は確認されなかった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンの気相接触酸化反応により工業原料として有用なアクリロニトリルおよび/またはアクリル酸を長期間に亘り高収率で安定的に製造することができるため、工業上非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C07C 255/08
// C07B 61/00

識別記号
300

F I
C07C 255/08
C07B 61/00

ターコード(参考)

300

Fターム(参考) 4G069 AA10 BA02B BB06A BB06B
BC01A BC08A BC16A BC18A
BC23A BC25A BC26A BC38A
BC50A BC51A BC54A BC54B
BC55A BC55B BC56A BC58A
BC59A BC59B BC60A BC62A
BC66A BC67A BC68A BC69A
BC70A BC71A BC72A BC75A
BD03A BD07A BD10A BD10B
CB17 CB54 DA08 FC04 FC08
GA20
4H006 AA02 AC46 AC54 BA09 BA10
BA12 BA13 BA14 BA15 BA16
BA18 BA19 BA23 BA24 BA30
BC13 BE14 BE30 BS10 QN24
4H039 CA65 CA70 CL50